

УДК 535.37:546.791:666.11.01

**РЕЗОНАНСНАЯ ДВУХФОТОННО-ВОЗБУЖДАЕМАЯ
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЦИНК-ФОСФАТНОМ
ОПТИЧЕСКОМ СТЕКЛЕ,
ЛЕГИРОВАННОМ УРАНАТОМ НАТРИЯ**

В. В. Савранский¹, М. Р. Купов^{2,3}, А. Ю. Пятышев², П. П. Свербилъ²

Установлено, что при возбуждении импульсно-периодическим излучением лазера на парах золота ($\lambda = 627.8$ нм) в цинк-фосфатном оптическом стекле, легированном уранатом натрия с концентрацией 2.8%, наблюдается резонансная двухфотонно-возбуждаемая люминесценция. При этом длина волны возбуждающего лазерного излучения попадала в полосу поглощения цинк-фосфатного оптического стекла. Средняя мощность излучения лазера на парах золота составляла 0.2 Вт при частоте следования импульсов генерации 10 кГц и длительности импульсов 15 нс. Пиковая интенсивность сфокусированного лазерного излучения на поверхности образца составляла около $5 \cdot 10^6$ Вт/см². Регистрируемый спектр резонансной двухфотонно-возбуждаемой люминесценции состоял из нескольких полос, расположенных в зелёно-оранжевой области спектра. Эффективность резонансной двухфотонно-возбуждаемой люминесценции составляла около 10^{-3} – 10^{-4} , что на один-два порядка превышает эффективность двухфотонно-возбуждаемой люминесценции, наблюдаемой в нерезонансных условиях.

Ключевые слова: цинк-фосфатное оптическое стекло, уранат натрия, двухфотонное поглощение, резонансная двухфотонно-возбуждаемая люминесценция, интенсивность.

¹ ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.

² ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: sverbilpp@lebedev.ru.

³ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, ул. 2-я Бауманская, д. 5, к. 1.

Введение. Процессы двухфотонного поглощения в конденсированных диэлектрических средах могут наблюдаться при достаточно высокой интенсивности возбуждающего излучения. В результате двухфотонного поглощения в конденсированной среде может происходить возбуждение электронных состояний с энергией, превышающей энергию квантов возбуждающего излучения. Излучение из этих состояний классифицируется как двухфотонно-возбуждаемая люминесценция (ДВЛ). Интенсивность ДВЛ нелинейно зависит от интенсивности возбуждающего излучения [1–3]. Ранее ДВЛ наблюдалась в нерезонансных условиях как в неорганических, так и в органических соединениях [4–17].

В настоящее время соединения урана [18] активно применяются в атомной энергетике, оптике и др. Основой интереса к соединениям урана являются их особые кристалло- и физико-химические свойства [19, 20]. Одним из таких свойств является наличие интенсивного люминесцентного свечения [21] в видимой области спектра, обусловленного электронным строением иона уранила [22]. В спектре электронных состояний этого иона имеется большое число энергетических переходов, расположенных в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях. В монографии [23] приводятся общие сведения и анализ соединений ураниловой группы. Ранее [24–27] были исследованы спектры фотолюминесценции и поглощения органических и неорганических комплексов на основе оксида урана при различных температурах. В этих работах было установлено, что спектры фотолюминесценции этих соединений при комнатной температуре обычно состоят из системы эквидистантно расположенных диффузных полос, занимающих область спектра вблизи 450 нм.

Как известно, некоторые оптические стёкла содержат оксид урана. В частности, к ним относятся боросиликатное оптическое стекло ЖС-19 и цинк-фосфатное оптическое стекло ЗС-7, входящие в стандартный набор цветных оптических стёкол. Использование оптического стекла, легированного оксидами урана, позволяет исследовать процессы ДВЛ в резонансных условиях, когда частота возбуждающего излучения попадает в полосу поглощения исследуемого материала.

В данной работе ставится задача исследования закономерностей резонансной двухфотонно-возбуждаемой люминесценции (РДВЛ) в цинк-фосфатном оптическом стекле, легированном уранатом натрия, при возбуждении лазерным излучением, частота которого лежит в полосе поглощения исследуемого материала.

Методика эксперимента. Цинк-фосфатное оптическое стекло ЗС-7 окрашено в зелёный цвет из-за наличия соединений урана с содержанием около 2 массовых процентов

UO₃. Флуоресценция в этом стекле при возбуждении ультрафиолетовым излучением наблюдалась в ближнем ультрафиолетовом и синем диапазонах с максимумом на длине волны 400 нм. Вид спектра пропускания $\tau(\lambda)$ оптического фильтра из цинк-фосфатного оптического стекла показан на рис. 1 [28].

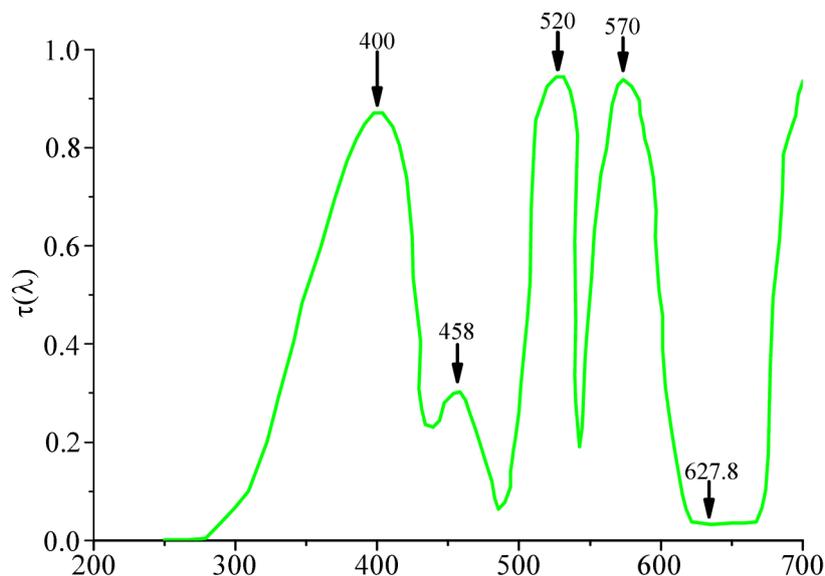


Рис. 1: Спектральная кривая пропускания $\tau(\lambda)$ исследуемого цинк-фосфатного оптического стекла, легированного уранатом натрия толщиной 3 мм [28].

Как видно из рис. 1, цинк-фосфатное оптическое стекло имеет несколько полос пропускания. В коротковолновой области спектра имеются две полосы пропускания с максимумами вблизи 400 и 458 нм. Кроме того, в жёлто-зеленой области спектра наблюдаются две полосы пропускания с максимумами при 520 и 570 нм. Максимумы пропускания в этих полосах близки к единице. Можно видеть сильное поглощение красного излучения в диапазоне длин волн 620–670 нм (см. рис. 1).

Экспериментальная установка для возбуждения и регистрации спектров ДВЛ показана на рис. 2. Для эксперимента использовался лазер на парах золота с длиной волны генерации $\lambda = 627.8$ нм. Активный элемент (1) (см. рис. 2) помещался в резонатор, состоящий из двух плоскопараллельных зеркал (2), и возбуждался источником высокого напряжения (3), который генерировал электрические импульсы с частотой 10 кГц. Длительность лазерных импульсов составляла около 15 нс. Расходимость лазерного луча составляла $3 \cdot 10^{-3}$ рад. Средняя мощность генерации на длине волны $\lambda = 627.8$ нм составляла 0.2 Вт. Максимальная интенсивность сфокусированного на

поверхности исследуемого образца лазерного излучения составляла $\approx 5 \cdot 10^6$ Вт/см². Оптические апертуры (4) устраняли паразитное излучение. Лазерное излучение фокусировалось на образец (7) короткофокусной линзой с $f = 50$ мм (6). Возникающее в образце вторичное излучение фокусировалось линзой (6) в оптоволокно (8) и подавалось на входную щель миниспектрометра FSD-8 (9) с многоэлементным приёмником, позволяющего регистрировать спектр в диапазоне 180–1080 нм со спектральным разрешением 1 нм. Данные от FSD-8 собирались и обрабатывались компьютером (10) через USB-соединение. Все измерения выполнялись при комнатной температуре.

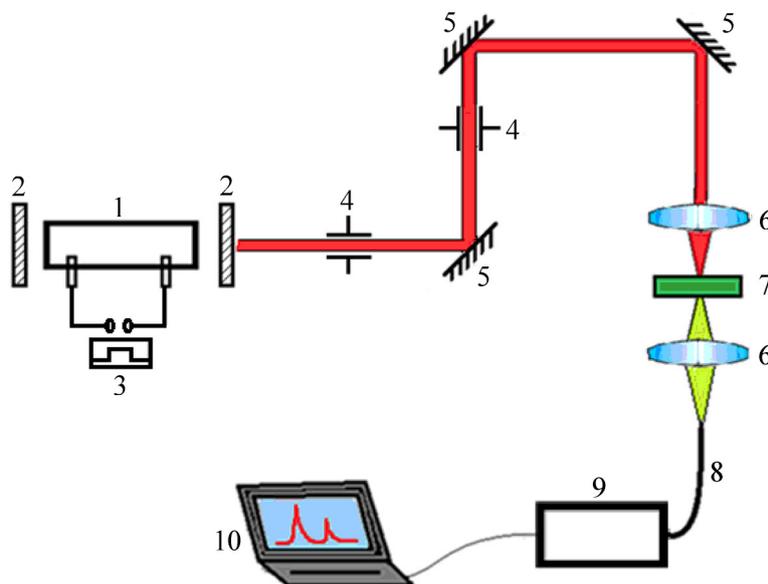


Рис. 2: Схема экспериментальной установки для регистрации спектров ДВЛ в цинк-фосфатном оптическом стекле: 1 – активный элемент лазера на парах золота, 2 – резонатор, 3 – накачка лазера, 4 – оптические апертуры, 5 – зеркала, 6 – линзы, 7 – образец, 8 – оптоволокно, 9 – миниспектрометр FSD-8, 10 – компьютер.

Результаты и их обсуждение. На рис. 3 представлены спектры РДВЛ исследуемого цинк-фосфатного оптического стекла, легированного уранатом натрия, при различной мощности возбуждающего излучения.

Как видно из рис. 3, в спектрах РДВЛ цинк-фосфатного оптического стекла, легированного уранатом натрия, присутствуют несколько линий в антистоксовой области в зелёно-оранжевом спектральном диапазоне, которые по форме близки к спектру двух полос пропускания исследуемого стекла (см. рис. 1). Линии вблизи 506 нм и 563 нм оказались близки по положению аналогичным линиям в спектре люминесценции [29]

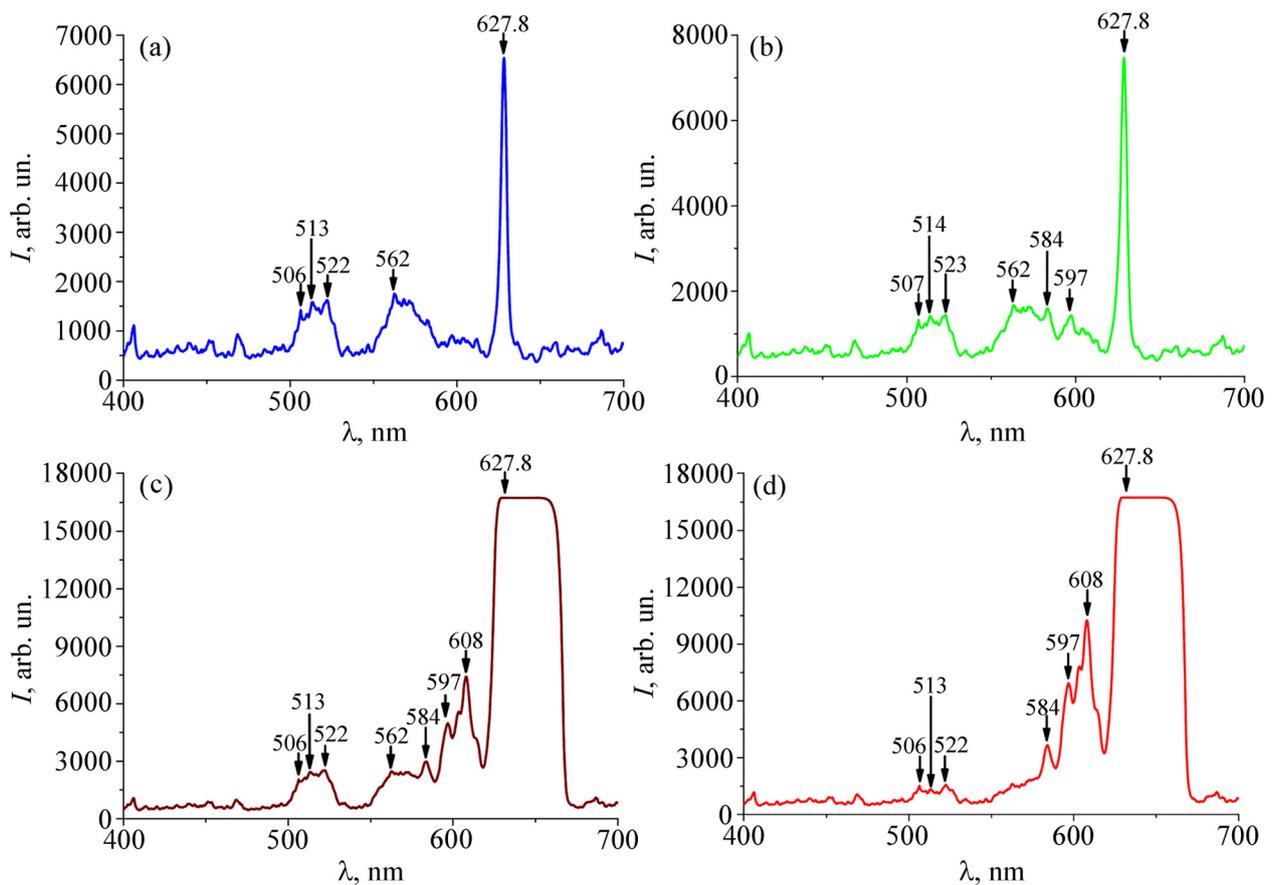


Рис. 3: Спектры РДВЛ цинк-фосфатного оптического стекла, легированного уранатом натрия при средней мощности возбуждающего излучения 50 (a), 100 (b), 150 (c) и 200 мВт (d).

кристаллогидрата уранилацетата. Отметим, что при увеличении интенсивности возбуждающего лазерного излучения происходит перераспределение интенсивности в области 500–525 и 560–610 нм. Оценка эффективности РДВЛ даёт значение примерно 10^{-3} – 10^{-4} при плотностях мощности возбуждающего излучения $(1.2 - 5) \cdot 10^6$ Вт/см².

Как показано в [8], эффективность ДВЛ, наблюдаемой в нерезонансных условиях с использованием экспериментальной установки, аналогичной представленной в этой работе, была сопоставима с интенсивностью спонтанного комбинационного рассеяния света – около 10^{-6} . Таким образом, эффективность РДВЛ в исследуемом цинк-фосфатном оптическом стекле, легированном уранатом натрия примерно на два порядка выше эффективности ДВЛ, наблюдаемой в нерезонансных условиях, когда частота возбуждающего лазерного излучения находится в области прозрачности исследуемого материала.

Выводы. Благодаря тому, что длина волны возбуждающего лазерного излучения попадала в область сильного поглощения исследуемого материала, были реализованы условия для наблюдения РДВЛ. Установлено, что в спектре вторичного излучения цинк-фосфатного оптического стекла, легированного уранатом натрия, при увеличении мощности накачки проявляются полосы РДВЛ с длинами волн 584, 597 и 608 нм, имеющие нелинейную зависимость от интенсивности возбуждающего излучения. Эффективность РДВЛ цинк-фосфатного оптического стекла, легированного уранатом натрия, при импульсно-периодическом возбуждении лазером на парах золота с длиной волны генерации 627.8 нм и плотностью мощности до $5 \cdot 10^6$ Вт/см² на один-два порядка выше эффективности ДВЛ, наблюдаемой в нерезонансных условиях. Полученный результат свидетельствует о возможности эффективного преобразования лазерного излучения с повышением частоты и процессов двухфотонного поглощения света при выполнении условий резонансного возбуждения ДВЛ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и БРФФИ (грант 20-52-04001 Бел_мол_а) и в рамках государственного задания 0024-2019-0013 “Применение лазеров в физических экспериментах”.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] В. И. Бредихин, М. Д. Галанин, В. Н. Генкин, УФН **110**(5), 3 (1973). DOI: 10.1070/PU1973v016n03ABEH005183.
- [2] А. М. Агальцов, В. С. Горелик, И. А. Рахматуллаев, Физика и техника полупроводников **31**(12), 1422 (1997). DOI: 10.1134/1.1187299.
- [3] A. Picot, A. D’Aleo, P. L. Baldeck, et al., J. Am. Chem. Soc. **130**(5), 1532 (2008). DOI: 10.1021/ja076837c.
- [4] P. P. Sverbil, V. S. Gorelik, M. R. Kupov, et al., Laser Phys. **30**(2), 025404 (2020). DOI: 10.1088/1555-6611/ab5d29.
- [5] R. He, J. R. V. de Aldana, G. L. Pedrola, et al., Opt. Express **24**(14), 16156 (2016). DOI: 10.1364/OE.24.016156.
- [6] N. J. Durr, T. Larson, D. K. Smith, et al., Nano Lett. **7**(4), 941 (2007). DOI: 10.1021/nl062962v.
- [7] H. Linnenbank, M. Saliba, L. Gui, et al., Opt. Mater. Express **8**(3), 511 (2018). DOI: 10.1364/OME.8.000511.
- [8] M. R. Kupov, V. S. Gorelik, P. P. Sverbil, and L. S. Lepnev, J. Phys.: Conf. Ser. **1348**, 012055 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1348/1/012055.

- [9] S.-J. Chung, T.-C. Lin, K.-S. Kim, et al., *Chem. Mater.* **13**(11), 4071 (2001). DOI: 10.1021/cm010151g.
- [10] M. Rumi and J. W. Perry, *Adv. Opt. Photonics* **2**(4), 451 (2010). DOI: 10.1364/AOP.2.000451.
- [11] C. Molinaro, Y. El Harfouch, E. Palleau, et al., *J. Phys. Chem. C* **120**(40), 23136 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07498.
- [12] H. Wang, T. B. Huff, D. A. Zweifel, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**(44), 15752 (2005). DOI: 10.1073/pnas.0504892102.
- [13] V. Remesh, M. Stührenberg, L. Saemisch, et al., *Appl. Phys. Lett.* **113**(21), 211101 (2018). DOI: 10.1063/1.5051381.
- [14] C. Xu and W. W. Webb, *J. Opt. Soc. Am. B* **13**(3), 481 (1996). DOI: 10.1364/JOSAB.13.000481.
- [15] J. Olesiak-Banska, M. Waszkielewicz, P. Obstarczyk, and M. Samoc, *Chem. Soc. Rev.* **48**(15), 4087 (2019). DOI: 10.1039/C8CS00849C.
- [16] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyansky, S. R. Kamalov, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**(11), 1602 (2001). DOI: 10.1088/0022-3727/34/11/308.
- [17] M. Tareeva, M. Shevchenko, S. Umanskaya, et al., *J. Russ. Laser Res.* **41**(1), 502 (2020). DOI: 10.1007/s10946-020-09903-8.
- [18] G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, and A. H. Wapstra, *Nucl. Phys. A* **729**(1), 3 (2003). DOI: 10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001.
- [19] S. A. Gaziev, N. G. Gorshkov, L. G. Mashirov, and D. N. Suglobov, *Inorg. Chem. Acta* **139**(1-2), 345 (1987). DOI: 10.1016/S0020-1693(00)84116-X.
- [20] R. G. Denning, T. P. Snellgrove, and D. R. Woodward, *Theory. Mol. Phys.* **37**(4), 1109 (1979). DOI: 10.1080/00268977900100841.
- [21] G. Meinrath, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **224**(1-2), 119 (1997); DOI: 10.1007/BF02034623.
- [22] G. K. Liu, *J. Phys. Chem. A* **115**(44), 12419 (2011). DOI: 10.1021/jp208012q.
- [23] E. Rabinowitch and R. L. Belford, *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds* (The Macmillan Co NewYork, 1964).
- [24] Z. Wang, J. M. Zachara, W. Yantasee, et al., *Environ. Sci. Technol.* **38**(21), 5591 (2004). DOI: 10.1021/es049512u.
- [25] C. D. Flint and P. A. Tanner, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **74**(2), 2210 (1978). DOI: 10.1039/F29787402210.

- [26] K. Mizuoka, S. Tsushima, M. Hasegawa, et al., *Inor. Chem.* **44**(18), 6211 (2005). DOI: 10.1021/ic0503838.
- [27] Z. Wang, J. M. Zachara, P. L. Gassman, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(6), 1391 (2005). DOI: 10.1016/j.gca.2004.08.02.
- [28] ГОСТ 9411-91. СТЕКЛО ОПТИЧЕСКОЕ ЦВЕТНОЕ. [<https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4294820/4294820910.pdf>].
- [29] В. С. Горелик, А. А. Лобойко, С. О. Нечипуренко, *Оптика и спектроскопия* **124**(2), 226 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X1802008X.

Поступила в редакцию 26 мая 2021 г.

После доработки 7 июня 2021 г.

Принята к публикации 8 июня 2021 г.